

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **62-253673**

(43) Date of publication of application : **05.11.1987**

Examined Publication Number **JP,06-094542,B(1994)**

(51) Int.CI.

C09D 5/00

C09D 3/80

(21) Application number : **61-096962** (71) Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(22) Date of filing : **28.04.1986** (72) Inventor : **GOTO TOKIO
IBARAKI YUKIMITSU**

(54) COATING FILM-PROTECTIVE COMPOSITION REMOVABLE WITH ALKALI

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the titled composition effective for prevention of the deterioration of undercoating due to water, ultraviolet light, etc., outstanding in protective effect against scratching, for use in coating on automobiles, etc., comprising specified proportion of ultraviolet absorber and aqueous dispersion containing an emulsion polymerization product having specific glass transition temperature.

CONSTITUTION: (A) An aqueous dispersion containing a polymer with a glass transition temperature -10W40°C prepared by emulsion polymerization of 100pts. wt. of a monomer mixture made up of (i) 70W95pts.wt. of a 1W4C alkyl ester of (meth)acrylic acid, (ii) 5W20pts.wt. of an α,β-monoethylenic unsaturated carboxylic acid, and (iii) 0W25pts.wt. of a copolymerizable α,β-monoethylenic monomer and (B) an ultraviolet absorber are blended in a weight ratio 100:0.1W100:5 (on a solid basis) to obtain the objective composition not impairing undercoating film in the protective coating operation, outstanding in workability, and also removable with an aqueous alkali when unnecessary.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-253673**

(43)Date of publication of application : **05.11.1987**

Examined Publication Number **JP,06-094542,B(1994)**

(51)Int.Cl.

C09D 5/00

C09D 3/80

(21)Application number : **61-096962** (71)Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(22)Date of filing : **28.04.1986** (72)Inventor : **GOTO TOKIO
IBARAKI YUKIMITSU**

(54) COATING FILM-PROTECTIVE COMPOSITION REMOVABLE WITH ALKALI

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled composition effective for prevention of the deterioration of undercoating due to water, ultraviolet light, etc., outstanding in protective effect against scratching, for use in coating on automobiles, etc., comprising specified proportion of ultraviolet absorber and aqueous dispersion containing an emulsion polymerization product having specific glass transition temperature.

CONSTITUTION: (A) An aqueous dispersion containing a polymer with a glass transition temperature -10W40°C prepared by emulsion polymerization of 100pts. wt. of a monomer mixture made up of (i) 70W95pts.wt. of a 1W4C alkyl ester of (meth)acrylic acid, (ii) 5W20pts.wt. of an α,β-monoethylenic unsaturated carboxylic acid, and (iii) 0W25pts.wt. of a copolymerizable α,β-monoethylenic monomer and (B) an ultraviolet absorber are blended in a weight ratio 100:0.1W100:5 (on a solid basis) to obtain the objective composition not impairing undercoating film in the protective coating operation, outstanding in workability, and also removable with an aqueous alkali when unnecessary.

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-253673

⑤Int.Cl.⁴C 09 D 5/00
3/80

識別記号

P Q T
P G C

府内整理番号

7224-4J
7224-4J

⑥公開 昭和62年(1987)11月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑦発明の名称 アルカリ除去可能な塗膜保護組成物

⑧特願 昭61-96962

⑨出願 昭61(1986)4月28日

⑩発明者 後藤 時夫 高石市千代田2-3-2-205

⑪発明者 茨木 行光 高石市綾園2-14-21

⑫出願人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑬代理人 弁理士 水野 喜夫

明細書

1. 発明の名称

アルカリ除去可能な塗膜保護組成物

2. 特許請求の範囲

(A) : アルキル基の炭素数1~4の(メタ)アクリル酸アルキルエステル70~95重量部、 α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸5~20重量部、及びその他の共重合可能な α , β -モノエチレン性单量体0~25重量部から成る单量体混合物を乳化重合して調製した、生成するポリマーのガラス転移温度が-10℃~40℃の範囲にある乳化重合体の水性分散体と、紫外線吸収剤とから成り、塗膜上に塗布、乾燥させることにより優れた塗膜の保護効果を有し、不要になればアルカリ性の水で容易に除去することが出来る特性を有する水性の塗膜保護組成物に関する。

(従来の技術及びその問題点)

自動車、各種機器・機械類の製品又は部品などは、塗装により美観を高められるが、これら商品において輸送時の傷の防止、或は屋外放置の際の水、太陽光線(特に紫外線)による塗膜の劣化防止のために、種々の保護方法が考案されたり実施されている。例えば①ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑樹脂シートによる包装又は熱融着包装、②ポリエチレンワックス

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はアルキル基の炭素数1~4の(メタ)

又はマイクロクリスタリンワックスなどを主成分とする言わゆるガードワックスの塗布、(3)被塗装体（下地）への密着性に乏しい塗料又は樹脂を塗布し不要になれば剥離除去する言わゆるストリップペイントの塗布、等の保護方法が挙げられるが、(1)は被包装体の形状が複雑大型になると、包装或はその除去が困難であり、(2)はワックス除去の際手間がかかり、(3)は被塗装体の形状が複雑になると、剥離除去に手間かかる等、それぞれ欠点を有している。

一方、鋼材、機械部品などの金属面に対する傷の防止或は防錆のためにアルカリ可溶性の樹脂を一時的に塗装し、不要になればアルカリ水で溶解除去するという方法が実施されている。

この方法は、スプレー、刷毛、ディッピングなど種々の塗装方法を被塗装体の形状に合わせて採用することが出来、塗装が容易であり、且つ被膜が不要の際にはアルカリ水にて容易に除去することが出来ると言う優れた特徴を有する。しかしながらこの方法を塗装面の保護に適用しようとする

と、樹脂の溶剤、可塑剤等により保護すべき下地塗装面を傷めたり、或は、特に紫外線による下地塗装面の劣化に対する保護効果が充分でない等の欠点がある。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明者らは、前記した従来技術の欠点に鑑み自動車、各種機器・機械類の製品又は部品等の塗装により美観を重視する商品において、これら塗装された商品の輸送する際の傷の防止、或は屋外放置の際の水、太陽光線（特に紫外線）による塗膜の劣化防止に用いることができる保護組成物について鋭意研究した。その結果、特定組成の単量体混合物を乳化重合して調製した特定のガラス転移温度を有する乳化重合体を含有してなる水性分散体と、紫外線吸収剤との特定の混合比率を有する混合物を塗装面に塗布した場合、下地の塗装面に対し優れた傷の防止効果及び水、紫外線に対する優れた劣化防止効果を有し、保護塗装時には容易に且つ下地の塗装面を傷めることなく塗装することができ、また保護塗膜の除去に際しては、弱

いアルカリ性の水で容易に除去することができる等、優れた特性が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【発明の構成】

本発明を概説すると、本発明は必須成分として、
(A)：アルキル基の炭素数1～4の（メタ）アクリル酸アルキルエステル70～95重量部、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸5～20重量部、及びその他の共重合可能な α 、 β -モノエチレン性单量体0～25重量部から成る单量体混合物100重量部を乳化重合して調製した、ガラス転移温度が-10℃～40℃の範囲にある重合体を含有してなる水性分散体と。

(B)：紫外線吸収剤

とから成り、かつ(A):(B)の混合比率がそれぞれ固形分重量比で100:0.1～100:5の範囲であることを特徴とする水性のアルカリ除去可能な塗膜保護組成物を提供せんとするものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。

本発明で使用する(A)成分としての水性分散体は、特定量のアルキル基の炭素数が1～4の（メタ）アクリル酸アルキルエステルと α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸とを乳化重合させることにより調製される。

前記アルキル基の炭素数1～4の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸カーボン酸、（メタ）アクリル酸iso-ブロビル、（メタ）アクリル酸iso-ブチル、（メタ）アクリル酸iso-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチルなどが挙げられ、これらは1種もしくは2種以上の混合物として用いられ、その量は全单量体100重量部中70～95重量部である。

前記 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸としては例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマール酸、マレイン酸などが挙げられ、これらは1種もしくは2種以上の混合物として全单量体中5～20重量部用いられる。

本発明においては、乳化重合に際してその他の共重合可能な单量体を用いることができる。この種の共重合可能な单量体としては、例えばステレン、ビニルトルエンの如き芳香族ビニル化合物；ビニルピロリドンの如き複素環式ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルの如きビニルエステル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンの如きハロゲン化ビニル化合物；エチレン、プロピレンの如き α -オレフィン類；(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等アルキル炭素数5以上の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等極性基を有する单量体などが挙げられ、これらは1種もしくは2種以上の混合物として全单量体中0~25重量部用いられる。

本発明において、必須のモノマー成分であるアルキル基の炭素数1~4の(メタ)アクリル酸ア

部中0~25重量部使用される。

本発明で使用する(A)成分である乳化重合体の水性分散体は、前記单量体混合物を通常の乳化重合法により重合させることにより調製することができる。その際、得られるポリマーのガラス転移温度が-10°C~40°Cの範囲であることが必要で、より好ましくは0°C~30°Cのものが良い。ガラス転移温度が40°Cを超えると、造膜性が劣るため好ましくなく、また-10°C未満では常温で被膜の軟化が激しく、被膜の耐水性に劣り、且つ下地塗面の外部衝撃に対する傷の防止効果に劣る。

乳化重合に用いる乳化剤としては公知慣用のものが用いられ、例えばアニオン型乳化剤、ノニオゾン型乳化剤、カチオン型乳化剤、その他反応性乳化剤などが挙げられ、これらは1種もしくは2種以上の混合物として用いることができる。

又、保護コロイドとして公知慣用の例えばポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースなどを併用してもよい。

本発明において、これら乳化剤及び保護コロイ

ルキルエステルは、乳化重合して得られるポリマーのアルカリ可溶性、耐候性、耐水性の見地より全单量体100重量部中70~95重量部使用される。

その使用量が95重量部を超えると、生成ポリマーから得た被膜のアルカリ可溶性が劣り、また70重量部未満の場合には被膜のアルカリ可溶性、耐候性、耐水性の釣り合いが悪くなり好ましくない。

また、 α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸は得られるポリマーのアルカリ可溶性と耐水性の釣り合いで使用量が決定されるべきであり、全单量体100重量部中5~20重量部、より好ましくは7~15重量部使用される。20重量部を超える量を使用すると、得られるポリマーの親水性が高くなり過ぎ、被膜のアルカリ可溶性には優れるものの、耐水性が劣り好ましくない。逆に5重量部未満の使用量では被膜のアルカリ可溶性が劣りやはり好ましくない。

その他の共重合可能な单量体は得られるポリマーの親水性、疎水性の釣り合いから選択、使用されるべきであり、必要に応じて全单量体100重量

ドの種類及び使用量は特に制限はないが、通常、アニオン型乳化剤とノニオン型乳化剤との併用が好ましい。その使用量は得られるポリマーの被膜の耐水性及び乾燥性を考慮し、通常、单量体混合物100重量部に対し0.2~4重量部使用されるが、HLB 14以下のノニオン型乳化剤を使用した場合、下地の塗膜を劣化させる可能性があるので、その使用量は1重量部以下が好ましい。

また、得られるポリマーの分子量は特に制限はないが、ポリマーの被膜の耐水性、耐候性とアルカリ可溶性の釣り合より、ラウリルメルカプタンの如き公知慣用の連鎖移動剤、又はビニルシラン類、ジビニルベンゼンの如き公知慣用の言わゆる架橋剤を必要に応じて少量使用しても良い。

又、得られるポリマーの粒子径は特に制限はないが、被膜の造膜性、耐水性、アルカリ可溶性の向上の観点から粒子径は小さい程好ましいが、逆に過度に粒子径が小さくと得られる乳化重合体の粘度が著しく高くなり、作業性が劣ることから重量平均粒子径は0.05~0.2μの範囲であることが

好ましい。

本発明において、(A)成分の調製時に重合開始剤が通常用いられ、一般に乳化重合に使用される触媒であれば全て使用することができる。その代表的なものを挙げれば、過酸化水素、過硫酸アンモニウムなどの水溶性無機過酸化物もしくは過硫酸塩；クメンハイドロバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイドなどの有機過酸化物；アソビスイソブチロニトリルの如きアゾ化合物などであり、これらは1種もしくは2種以上の混合物として用いられる。その使用量は単量体の總量に対し0.1～2重量%程度である。尚、これらの触媒と金属イオン及び還元剤との併用による公知のレドックス重合法を採用しても良い。

本発明において、(A)成分の調製時に前記した各種の単量体はこれを一括して、もしくは分割して、或は連続的に重合反応系に滴下して加えてもよく、重合開始剤の存在下に0～100℃、実用的には30～90℃の温度で重合される。

本発明で使用する(B)成分としての紫外線吸収

剤には例えばサリチル酸メチル、サリチル酸フェニル、サリチル酸クレジル、サリチル酸ベンジル等のサリチル酸エステル類；2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロロベンゾフェノン、2-アミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-ネオペンチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類；2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸エチル、2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシル、 α -シアノ- β -メチル-4-メトキシ桂皮酸メチル等の置換アクリロニトリル類；2,2'-チオビス(4-オクチルフェノレート)ニッケル錯塩、

{2,2'-チオビス(4-t-オクチルフェノラート)}-n-ブチルアミン・ニッケル錯塩等のニッケル錯塩； α -メトキシベンジリデンマロン酸ジメチル、レゾルシノールモノ安息香酸エステル、ヘキサメチルリン酸トリアミド、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン等の紫外線吸収剤が挙げられる。これらは1種もしくは2種以上の混合物として、前記(A)成分である水性分散体中の乳化重合体の固形分100重量部に対し、固形分で0.1～5重量部使用される。

その使用量が0.1重量部未満であると得られる保護被膜の下地塗膜に対する紫外線による劣化の保護効果が充分でないばかりでなく、保護被膜自身が紫外線により劣化、変成し、アルカリ除去の際、除去しにくくなり好ましくない。逆に使用量が5重量部を超える場合、これ以上の量を使用しても紫外線吸収剤の効果が飽和してしまい適当ではない。より好ましくは前記(A)成分中の乳化重合体の固形分100重量部に対し、紫外線吸収剤を固形分で0.3～3重量部使用するのが良い。

(A)成分中の乳化重合体と(B)成分の紫外線吸収剤の混合は、乳化重合体に対し紫外線吸収剤を少量の有機溶剤に溶解してから添加し、混合しても良く、あるいは乳化重合時に、あらかじめ紫外線吸収剤を単量体混合物に溶解させて乳化重合を行なうことにより混合しても良い。

尚、本発明になる水性のアルカリ除去可能な塗膜保護組成物には造膜性、被膜物性、保存安定性、塗装作業性等の改善のため、各種配合物、例えば造膜助剤等の有機溶剤、各種水溶性樹脂、消泡剤、防腐剤、増粘剤、凍結安定剤などの使用は全て可能であるが、下地塗膜への悪影響を考慮し、有機溶剤の総使用量は組成物中好ましくは10重量%以下、より好ましくは4重量%以下にするのが良い。

【実施例】

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明する。以下において部及び%は、特に断りのない限り全て重量基準である。

実施例1

ステンレス製反応容器に脱イオン水140部、ラ

ウリル硫酸ソーダ 1 部、及び HLB 18 のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 1 部を仕込み、窒素気流下で 75~80°C に加温、攪拌しながら過硫酸アンモニウム 0.5 部を仕込んだ。

次いでアクリル酸 n-ブチル 48 部、メタアクリル酸メチル 42 部、アクリル酸 5 部及びメタアクリル酸 5 部よりなる混合物を 180 分間要して滴下、共重合せしめ、更に同温度で 60 分間保持して重合を完結せしめた。

次いで 30°C に冷却し 5% アンモニア水及び水の計 10 部にて pH 6.5 に調整した。ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 チュビン 328 (チバ・ガイギー社製) 0.5 部とヒンダードビスフェノール系紫外線吸収剤 ノクライザー NS-6 (大内新興化学工業㈱製) 0.5 部とトルエン 5 部に溶解せしめたものを加え、均一になるまで充分攪拌した。得られた水性分散体組成物は不揮発分 40%、粘度 240 cps、pH 6.5、ポリマーガラス転移温度 15°C (理論値) であった。これを組成物 I とする。

計 10 部にて pH 6.5 に調整した。ヒンダードアミン系紫外線吸収剤 サノール 292 (チバ・ガイギー社製) 1 部及びヒンダードビスフェノール系のノクライザー NS-6 1 部をトルエン 8 部に溶解せしめたものを加え均一になるまで充分攪拌した。得られた水性分散体組成物は不揮発分 40%、粘度 250 cps、pH 6.5、ポリマーガラス転移温度 15°C (理論値) であった。これを組成物 III とする。

実施例 4

ステンレス製反応容器に脱イオン水 145 部、ウリル硫酸ソーダ 1 部及び HLB 18 のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 1 部を仕込み、窒素気流下で 75~80°C に加熱、攪拌しながら過硫酸アンモニウム 0.5 部を仕込んだ。

次いでアクリル酸 n-ブチル 48 部、メタアクリル酸メチル 42 部、アクリル酸 5 部及びメタアクリル酸 5 部よりなる混合物にヒンダードビスフェノール系紫外線吸収剤 ノクライザー NS-6 0.5 部及びサルチル酸エステル系紫外線吸収剤 シーソープ 201 (白石カルシウム㈱製) 0.5 部とを溶解せし

実施例 2

単量体混合物の組成をアクリル酸 2-エチルヘキシル 15 部、アクリル酸エチル 40 部、メタアクリル酸メチル 33 部及びメタアクリル酸 12 部とした以外は実施例 1 と同一の手法を繰り返した。得られた水性分散体組成物は不揮発分 40%、粘度 310 cps、pH 6.5、ポリマーガラス転移温度 17°C (理論値) であった。これを組成物 II とする。

実施例 3

ステンレス製反応容器に脱イオン水 140 部、ウリル硫酸ソーダ 1 部及び HLB 18 のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 1 部を仕込み、窒素気流下で 75~80°C に加温、攪拌ながら過硫酸アンモニウム 0.5 部を仕込んだ。

次いでアクリル酸 n-ブチル 48 部、メタアクリル酸メチル 42 部、アクリル酸 5 部及びメタアクリル酸 5 部よりなる混合物を 180 分間要して滴下、共重合せしめ、更に同温度で 60 分間保持して重合を完結せしめた。

次いで 30°C に冷却し 5% アンモニア水及び水の

めたものを 180 分間要して滴下、共重合せしめ、更に同温度で 60 分間保持して重合を完結せしめた。

次いで 5% アンモニア水及び水の計 10 部にて pH を 6.5 に調整した。得られた水性分散体組成物は不揮発分 40%、粘度 110 cps、pH 6.5、ポリマーガラス転移温度 15°C (理論値) であった。これを組成物 IV とする。

比較例 1

単量体混合物の組成をアクリル酸 2-エチルヘキシル 45 部、ステレン 10 部、メタアクリル酸メチル 35 部、アクリル酸 5 部及びメタアクリル酸 5 部とした以外は実施例 1 と同一の手法を繰り返した。得られた水性分散体組成物は不揮発分 40%、粘度 160 cps、pH 6.5、ポリマーガラス転移温度 11°C (理論値) であった。これを組成物 I' とする。

比較例 2

単量体混合物の組成をアクリル酸 n-ブチル 48 部、メタアクリル酸メチル 48 部及びアクリル酸 4 部とした以外は実施例 1 と同一の手法を繰り返した。得られた水性分散体組成物は不揮発分 40%、

粘度200cps、pH6.5、ポリマーガラス転移温度14℃（理論値）であった。これを組成物Ⅱ'とする。

比較例3

単量体混合物の組成をアクリル酸n-ブチル28部、メタアクリル酸メチル62部、アクリル酸5部及びメタアクリル酸5部とした以外は実施例1と同一の手法を繰り返した。得られた水性分散体組成物は不揮発分40%、粘度220cps、pH6.5、ポリマーガラス転移温度45℃（理論値）であった。これを組成物Ⅲ'とする。

比較例4

単量体混合物の組成をアクリル酸n-ブチル50部、アクリル酸エチル22部、メタアクリル酸メチル18部、アクリル酸5部及びメタアクリル酸5部とした以外は実施例1と同一の手法を繰り返した。得られた水性分散体組成物は不揮発分40%、粘度250cps、pH6.5、ポリマーガラス転移温度-13℃（理論値）であった。これを組成物Ⅳ'とする。

比較例5

単量体混合物の組成をアクリル酸n-ブチル48

部、メタアクリル酸メチル27部、メタアクリル酸25部とし、又乳化剤組成をラウリル硫酸ソーダ1部、HLB18のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル3部とした以外は実施例1と同一の手法を繰り返した。得られた水性分散体組成物は不揮発分40%、粘度120cps、pH6.5、ポリマーガラス転移温度17℃（理論値）であった。これを組成物Ⅴ'とする。

比較例6

実施例1と同一の手法により乳化重合体を合成し紫外線吸収剤及びトルエンを後添加しないものを調製した。得られた水性分散体組成物は不揮発分41%、粘度220cps、pH6.5、ポリマーガラス転移温度15℃（理論値）であった。これを組成物VI'とする。

比較例7

比較例6に記載の組成物VI'250部にヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤チヌビン328 0.03部とヒンダードビスフェノール系紫外線吸収剤ノクライザーNS-6 0.03部とをト

ルエン5部に溶解せしめたものを添加し均一になるまで充分攪拌した。得られた水性分散体組成物は不揮発分40%、粘度240cps、pH6.5、ポリマーガラス転移温度15℃（理論値）であった。これを組成物VII'とする。

前記実施例1～4及び比較例1～7にそれぞれ記載した組成物Ⅰ'～Ⅳ'及び組成物Ⅴ'～VII'の組成を第1表にまとめて記載する。

（以下余白）

第1表(組成物の組成)

		実施例				比較例						
		I	II	III	IV	I'	II'	III'	IV'	V'	VI'	VII'
単量体	アルキル基の炭素数1~4の(メタ)アクリル酸エチル	42	33	42	42	35	48	62	18	27	42	42
	アクリル酸エチル	—	40	—	—	—	—	—	22	—	—	—
	アクリル酸n-ブチル	48	—	48	48	—	48	28	50	48	48	48
組成	不飽和カルボン酸	5	—	5	5	5	4	5	5	—	5	5
	メタアクリル酸	5	12	5	5	5	—	5	5	25	5	5
	その他の単量体	スチレン	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
		7-アリール-2-メチルキシリル	—	15	—	45	—	—	—	—	—	—
		合計(重量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
紫外線吸収剤	チヌビン328	0.49	0.49	—	—	0.49	0.49	0.49	0.49	0.48	—	0.03
	ノクライザーNS-6	0.49	0.49	0.98	0.49	0.49	0.48	0.49	0.49	0.48	—	0.03
	サノール292	—	—	0.98	—	—	—	—	—	—	—	—
	シーソーブ201	—	—	—	0.49	—	—	—	—	—	—	—
合計(重量%、乳化重合体固形分に対し)		0.98	0.98	0.96	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.96	0	0.06
ポリマーのガラス転移温度(℃)		15	17	15	15	11	14	45	-13	17	15	15

応用例1

組成物I～IV及び組成物I'～VIIの被膜の耐水性、耐酸性及びアルカリ可溶性(アルカリ除去性)を比較するため、ガラス板にそれぞれの組成物を3ミルアクリケータにて塗布し、25℃、湿度60%にて1日間乾燥し塗膜を作成した。

尚、組成物III'に付いては、そのままでは前記乾燥条件で造膜しないため、組成物III'100部に対しフタル酸ジブチル5部を後添加し塗膜を作成した。

それぞれの塗膜を20℃の水道水にガラス板ごと3日間浸漬し、塗膜の変化を目視にて判定した。

又、同様に作成した塗膜を硝酸にてpH 1.0に調整した20℃の水に1日間浸漬し塗膜の変化を目視にて判定した。

又、同様に作成した塗膜を20℃の2%アンモニア水に20分間浸漬、あるいは40℃のpH12.5に調整した水酸化ナトリウム水溶液に1分間浸漬した後、被膜の状態を目視にて判定した。

それぞれの結果をまとめて第2表に記載する。

応用例2

アクリル樹脂、メラミン樹脂から成るツーコートワンペークの言わゆるメタリック塗装した鋼板及び油量30%のアルキド樹脂、メラミン樹脂から成り酸化チタン顔料を用いたPWC40%の焼付け塗装、言わゆるソリッドカラー塗装した鋼板の上に、それぞれ組成物I、II、III、IV、III'、IV'、V'、VI'、VII'を乾燥膜厚100μに成る様にバンコーターを用い塗布し、25℃、湿度60%にて1日間乾燥し塗膜を作成した。尚、組成物I'、II'は第2表に記載する如く、アルカリ除去性が悪いため、以下に示す試験は行なわなかった。又組成物III'は応用例1に述べた如く造膜性が不良のため組成物III'100重量部に対しフタル酸ジブチル5部を後添加し試験に供した。

それぞれの組成物で塗装をした試験板の、保護塗装による下地塗膜に対する傷の保護効果を評価するため、それぞれ保護塗装した試験板及びブランクとして保護塗装を施していない試験板を20℃で描画試験機(東洋精機製作所製)にて試験し、

続いて試験板を20℃の2%アンモニア水に20分間浸漬し、保護塗膜を除去した後、水洗、風乾し下地塗膜であるメタリック塗膜、ソリッドカラー塗膜の傷の有無を目視にて判定した。

次にそれぞれの組成物が下地塗膜に及ぼす影響を評価するため、同様に作成した保護塗装を施した試験板を1週間室温で放置した後、試験板を20℃の2%アンモニア水に20分間浸漬し、保護塗膜を除去し、水洗、風乾し、各下地塗膜の光沢保持率をグロスメーターModel GM26D (60°) (村上色彩技術研究所製) にて測定した。

又、保護塗装の下地塗膜に対する紫外線の保護効果と保護塗膜自体の耐候性を評価するため、それぞれ同様に作成した保護塗装した試験板及びブランクとして保護塗装を施していない試験板をサンシャインウェザーメーターにて2000時間促進耐候試験を行なった。

試験後、試験板を20℃の2%アンモニア水に20分間浸漬し保護塗膜の状態を目視にて判定し、且つ保護塗膜の除去が困難なものは更に2%アンモ

ニア水中で脱脂綿を用い物理的に洗浄除去し、続いて水洗、風乾の後、各下地塗膜の光沢保持率を前記と同様にグロスメーターにて測定した。

次に、保護塗膜による酸に対する下地塗膜の保護効果を評価するため、それぞれ同様に作成した保護塗装した試験板及びブランクとして保護塗装を施していない試験板を硝酸にてpH 1.0に調製した20℃の水に1日間浸漬した後引き上げ、水洗後更に20℃の2%アンモニア水に20分間浸漬し、保護塗膜を除去し、水洗、風乾後の下地塗膜の光沢保持率を上記と同様にグロスメーターにて測定した。

以上の結果をまとめて第3表に記載する。

(以下余白)

第2表(組成物の被膜物性)

		実施例				比較例						
		I	II	III	IV	I'	II'	III'	IV'	V'	VI'	VI''
耐水性 (20℃水、3日)	白化 膨潤	○ ○	△ X	△ X	○ ○	○ ○						
耐酸性 (20℃、pH1、1日)	白化 膨潤	○ ○	△ X	△ X	○ ○	○ ○						
アルカリ可溶性 (アルカリ除去性)	20℃2%アンモニア水 (20分) 40℃水酸化ナトリウム水 (1分)	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	×	×	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○

(注)組成物III'は造膜性改善のため、100重量部に対しフタル酸ジブチルを5部後添加して試験。

(表中 ○は良好、△はやや不良、×は不良)

第3表(組成物の応用物性)

塗膜の構成	保護塗膜組成物 下地塗膜 ¹	実施例								比較例	
		I		II		III		IV		III'	
		S	M	S	M	S	M	S	M	S	M
傷に対する保護効果 (描画試験)		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
下地塗膜への影響; 光沢保持率(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	96	95	
耐候性 保護塗膜のアルカリ除去性 下地塗膜の光沢保持率(%)	O 97	O 95	O 98	O 95	O 98	O 94	O 97	O 95	O 93	O 89	
耐酸性; 光沢保持率(%)	99	99	100	99	99	98	99	98	96	94	

塗膜の構成	保護塗膜組成物 下地塗膜 ¹	比較例								プランク	
		IV'		V'		VI'		VII'		なし	
		S	M	S	M	S	M	S	M	S	M
傷に対する保護効果 (描画試験)		△	△	O	O	O	O	O	O	×	×
下地塗膜への影響; 光沢保持率(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
耐候性 保護塗膜のアルカリ除去性 下地塗膜の光沢保持率(%)	△ 94	△ 90	△ 95	△ 91	× 93	× 88	△ 94	△ 88	— 91	— 85	
耐酸性; 光沢保持率(%)	95	93	93	91	100	99	99	99	93	91	

〔注〕(表中Oは良好、△はやや不良、×は不良)

1) S:ソリッドカラー塗膜、M:メタリック塗膜

2) 組成物Ⅲ'に対しフタル酸ジブチルを5重量%後添加し試験

第2表～第3表に示されるように、本発明になる水性のアルカリ除去可能な塗膜保護組成物は、それ自体の保護塗膜が耐水性、耐酸性、アルカリ除去性に優れているとともに、下地塗膜の傷に対する保護効果に優れ、かつ下地塗膜に対して耐候性、耐酸性の面で優れた効果を奏する。

特に、比較例との関連で注目すべきことは、第2表の比較例で保護塗膜自体のアルカリ除去性が良好とされたものでも(比較例IV'～VII')、第3表に示される如く耐候試験後においては、それが悪化している点である。このことは本発明の特定モノマー組成の乳化重合体成分と紫外線吸収剤成分との特定割合からなる組成物において、耐候性を良好に維持するためにこれら成分が相乗的に作用していることを意味している。

〔発明の効果〕

本発明になる水性のアルカリ除去可能な塗膜保護組成物は、その必須の構成成分が耐候性、耐久性に優れる(メタ)アクリル酸エステル系重合体成分と、紫外線吸収剤成分とから成るものであり。

塗膜の上に本発明の組成物を塗装すると、水、紫外線による下地塗膜の劣化に対して優れた防止効果が得られる。又、衝撃による傷に対する保護効果にも優れ、保護被膜が不要になれば、アルカリ性の水で容易に溶解、除去することができる。

さらに、本発明の塗膜保護組成物が水性であることから保護塗装時に下地塗膜を傷める恐れが少なく、作業性にも優れている。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

代理人 弁理士 水野喜夫